

## 「タンスの中」から「電池の中」へ

～大環状有機分子から全固体リチウムイオン電池の大容量負電極が誕生～



表紙図. 世界で初めて大環状有機分子を電極に使った全固体リチウムイオン電池。この新分子材料「穴あきグラフェン分子」は、既存の黒鉛負電極の2倍以上もの電気容量を実現した。



東北大学



## 1 発表タイトル

# 「タンスの中」から「電池の中」へ

## ～大環状有機分子から全固体リチウムイオン電池の大容量負電極が誕生～

**2 発表者** 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR)  
科学技術振興機構 (JST) ERATO 磯部縮退  $\pi$  集積プロジェクト  
(東京大学大学院理学系研究科)

磯部 寛之

## 3 発表概要

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) の磯部寛之主任研究者 (JST ERATO 磯部縮退  $\pi$  集積プロジェクト研究総括、東京大学大学院理学系研究科教授)、佐藤宗太准教授と折茂慎一教授の共同研究グループは、全固体リチウムイオン電池の新しい負電極材料を開発しました。世界で初めて、「大環状有機分子がリチウムイオン電池負電極の好適材料となる」ことが示された研究成果です。この新しい分子材料 (「穴あきグラフェン分子 (CNAP)」) は、汎用されている黒鉛 (グラファイト) 電極の2倍以上もの電気容量を実現し、その大容量は65回の充放電後にも保たれました。また、共同研究グループは、分子材料内に精巧につくりこんだ細孔が、大きな電気容量の秘密であることを解き明かしました。新材料のもととしたのは「ナフタレン」。防虫剤として良く知られた分子「ナフタレン」ですが、それを化学の力により「大容量電池のための材料」に変換できることが示されました。わが国が最先端の研究力を誇る有機化学の力により、近い将来、高性能電池のための分子材料が自在に設計されることを期待させる成果となります。

## 4 発表内容

充電可能なリチウムイオン電池 (二次電池) は、われわれの生活に欠かせないエネルギー蓄積技術です。身の回りには携帯電話やパソコン、電気自動車まで、リチウムイオン電池をエネルギー蓄積・供給源にした「現代の道具」があふれています。充電池の中でも最大の電気容量を誇るリチウムイオン電池ですが、これからの科学・技術の持続的な発展のためには、さらなる大容量化が欠かせません。こうした背景から、リチウムイオン電池の基本材料の研究は、世界中のさまざまな分野の科学者・技術者がしのぎを削る一大分野となっています。

最近、特に注目されているのが負電極材料です。長い間、負電極材料は黒鉛 (グラファイト) の独壇場でした。黒鉛が、軽量かつ大きな電気容量をもっているためです。ごく最近、ナノカーボンとも呼ばれるグラフェンやカーボンナノチューブが新しい炭素材料として登場し、負電極炭素材料の電気容量が2倍から3倍にまで大容量化ができる可能性が示されたため、一躍注目を集めています。

しかし、ナノカーボンは、いろいろな構造体の混ざり物であるがために、大容量化の原理・指針を解き明かすことができません。このことが、ナノカーボン負電極の再現性の高い大容量化や、さらなる大容量化を実現するための妨げとなっており、その研究は「トライ&エラー」による手探りで進めざるを得なかったのが現状です。

磯部主任研究者らの共同研究グループは、新しい負電極材料として「穴あきグラフェン分子 (CNAP)」を開発しました。この分子は、磯部主任研究者らが、2011年に「穴あきグラフェン分子」として設計・合成したもので、分子中央部にナノメートルサイズの孔をもっています(図1)。今回の研究は、この大環状有機分子がリチウムイオン電池の大容量電極材料となることを発見したものです(図2)。この分子の固体を電極にして電池をつくと、そこに沢山のリチウムを出し入れできました。その電気容量・リチウム容量は、実用されている黒鉛電極の2倍以上にも及びます。さらに、その大容量は、65回の繰り返し充放電を行っても完全に保たれ、電極として、とても優れた材料であることが分かりました。これまで大環状有機分子をリチウムイオン電池負電極に用いた例はなく、新しい「負電極分子材料」が誕生したこととなります。また、この研究では、通常の電池で用いられる液体電解質ではなく固体電解質が使用され、次世代電池として期待の高い全固体電池を視野に入れた電極開発がなされています。リチウムイオン伝導率が高く、かつ安定な錯体水素化物を固体電解質に利用したことが今回の発見につながりました。

さらに、共同研究グループは、この新しい負電極分子材料「穴あきグラフェン分子」がどのようにして、大きな電気容量・リチウム容量を実現しているかを原子レベルで精密に解き明かしました。粉末X線回折という手法を使うと、穴あきグラフェン分子が積層しながら中央にある孔が揃うことが解明されました(図3, 4)。すなわち、穴あきグラフェン分子の固体では、黒鉛に似た積層構造に加え、それを貫く細い孔(細孔構造)ができあがることが分かったのです。このナノサイズの空間が、リチウムに通り道と蓄積場所を提供したと考えられます。通常、黒鉛では炭素膜が積層した構造の「隙間」にのみリチウムが蓄積しますが、穴あきグラフェン分子では、精密に設計されたナノサイズの「隙間」と「細孔」の2つの場所にリチウムが蓄積され、大容量化につながったと考えられます(図5, 6)。

今回の発見をもたらした「穴あきグラフェン分子」は「ナフタレン」からつくられました。「ナフタレン」は、一般家庭のタンスの中にある防虫剤などにも活用されている、大変にありふれた分子です。今回の研究は、それを環状に連ねるだけで、大容量負電極材料に変換できることを示したもので、わが国に端を発した元素戦略研究の一環です。今後、さまざまな機能をもった炭素分子材料が、原子・分子レベルの極めて精密・緻密な設計により登場し、われわれの身の回りで活躍し始めることを期待させる研究成果といえます。

この研究が受けた主な支援については以下の通りです：

JST 戦略的創造研究推進事業総括実施型研究 (ERATO) 「磯部縮退 $\pi$ 集積プロジェクト」  
世界トップレベル研究拠点プログラム (WPI)  
科学研究費助成事業

また、X線回折による分子構造決定には、一部、大型放射光施設 SPring-8 (BL02B2, 粉末回折) が活用されています。

研究成果は、国際学術雑誌スモール誌 (Small) に5月13日 (中央ヨーロッパ夏時間) に掲載されます。また、今回の研究成果は、編集者・審査員から大変に重要な成果であると推薦されており、材料科学関連ニュースを扱うウェブサイト「MaterialsViews.com」で紹介される予定です。

研究者の氏名・所属：

佐藤 宗太 (さとう そうた)： ERATO 磯部縮退 $\pi$ 集積プロジェクト グループリーダー  
東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 准教授  
宇根本 篤 (うねもと あつし)： 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 講師  
池田 拓史 (いけだ たくじ)： 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 主任研究員  
折茂 慎一 (おりも しんいち)： 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 主任研究者  
東北大学金属材料研究所 教授  
磯部 寛之 (いそべ ひろゆき)： ERATO 磯部縮退 $\pi$ 集積プロジェクト 研究総括  
東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 主任研究者  
東京大学大学院理学系研究科 教授

## 5 発表雑誌

スモール (*Small*; Wiley 社発行 国際学術雑誌)

2016年5月13日 (スモール掲載日)

2016年5月14日午前9時 (プレスリリース情報解禁日時)

(予定論文 URL : <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201600916>)

(雑誌 : [http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/\(ISSN\)1613-6829](http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/(ISSN)1613-6829))

論文名 : Carbon-rich Active Materials with Macrocyclic Nanochannels for High-Capacity Negative

Electrodes in All-Solid-State Lithium Rechargeable Battery

(和文 : 大環状ナノチャンネルを持つ炭素豊富物質による

全固体リチウムイオン電池の大容量負極材料)

\*スモール誌は、主にナノ・マイクロサイズ物質に関する境界領域研究を発表する国際学術雑誌で、ナノ科学・ナノテクノロジー分野での認知度が高い (Impact factor 8.368)

<http://www.wiley.co.jp/blog/pse/?p=20158>

## 6 問い合わせ先

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 主任研究者 磯部 寛之

Tel: 022-217-6160 Fax: 022-795-6233 Email: [isobe@m.tohoku.ac.jp](mailto:isobe@m.tohoku.ac.jp)

研究室ホームページ : <http://www.jst.go.jp/erato/isobe/>

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 准教授 佐藤 宗太

Tel: 022-217-6160 Email: [satosota@m.tohoku.ac.jp](mailto:satosota@m.tohoku.ac.jp)

研究室ホームページ : <http://www.jst.go.jp/erato/isobe/>

東北大学金属材料研究所 教授 折茂 慎一

Tel: 022-215-2093 Fax: 022-215-2091 Email: [orimo@imr.tohoku.ac.jp](mailto:orimo@imr.tohoku.ac.jp)

研究室ホームページ : <http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

(JST 事業に関すること)

科学技術振興機構研究プロジェクト推進部 大山 健志

Tel: 03-3512-3528 Fax: 03-3222-2068 Email: [eratowww@jst.go.jp](mailto:eratowww@jst.go.jp)

(報道担当)

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (AIMR) 広報・アウトリーチオフィス

Tel: 022-217-6146 Email: [aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp](mailto:aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp)

科学技術振興機構広報課

Tel: 03-5214-8404 Fax: 03-5214-8432 Email: [jstkoho@jst.go.jp](mailto:jstkoho@jst.go.jp)

## 7 用語解説

### リチウムイオン電池

電解質に含まれるリチウムイオンが、電気を伝導し、酸化・還元反応を経て電気を放出・貯蔵する電池。とくに、繰り返し放電・充電が行える電池を「リチウムイオン電池」や「リチウムイオン二次電池」という。

### 全固体電池

固体物質を電解質として利用した電池のこと。従来の液体電解質に比べ、揮発による漏洩がなく、また重量あたりのエネルギー密度を上げられる可能性が高いため、安全な次世代電池として注目されている。

### グラフェン

炭素原子が六角形の亀の子状に並んだ単層の二次元構造をもつ物質のこと。これが層状に積み重なった物質が黒鉛（グラファイト）である。2010年のノーベル物理学賞の対象ともなった。グラフェンを丸めて筒状にしたカーボンナノチューブとともに、新炭素材料「ナノカーボン」として期待されている。一方で、いずれのナノカーボンも一義的な構造をもたず複雑な混合物であることが、その発展の妨げとなっている。そのため、ナノカーボンの部分構造をもつ分子性物質の開発が注目されている。

### 粉末 X 線構造解析

均一で小さな粒子サイズを持つ結晶性粉末に X 線を照射することで得た回折結果と、充填された分子のモデルを比較して構造解析することで、固体中で分子がどのように並んだ構造をとっているかを決定する解析手法。従来は単結晶を用いた構造解析がなされてきたが、近年では、粉末からの回折でも精密な構造決定が行えるようになってきている。

### ナフタレン

炭素原子の六角形2つがくっついた（縮環した）構造をもつ分子。1821年に「ナフサ」から取り出され、1826年にマイケル・ファラデーが化学式を決定、1866年にエーレンマイヤー（三角フラスコの発明者）により構造が明かされた古い歴史をもつ分子性物質。室温で固体状態から徐々に気体状態に変わる（昇華）ことから、今なお防虫剤として広く利用されている。

### 元素戦略

ありふれた元素の性質・性能を最大限活用し、高機能・新機能材料を生み出そうとする研究戦略。

## 8 添付図版

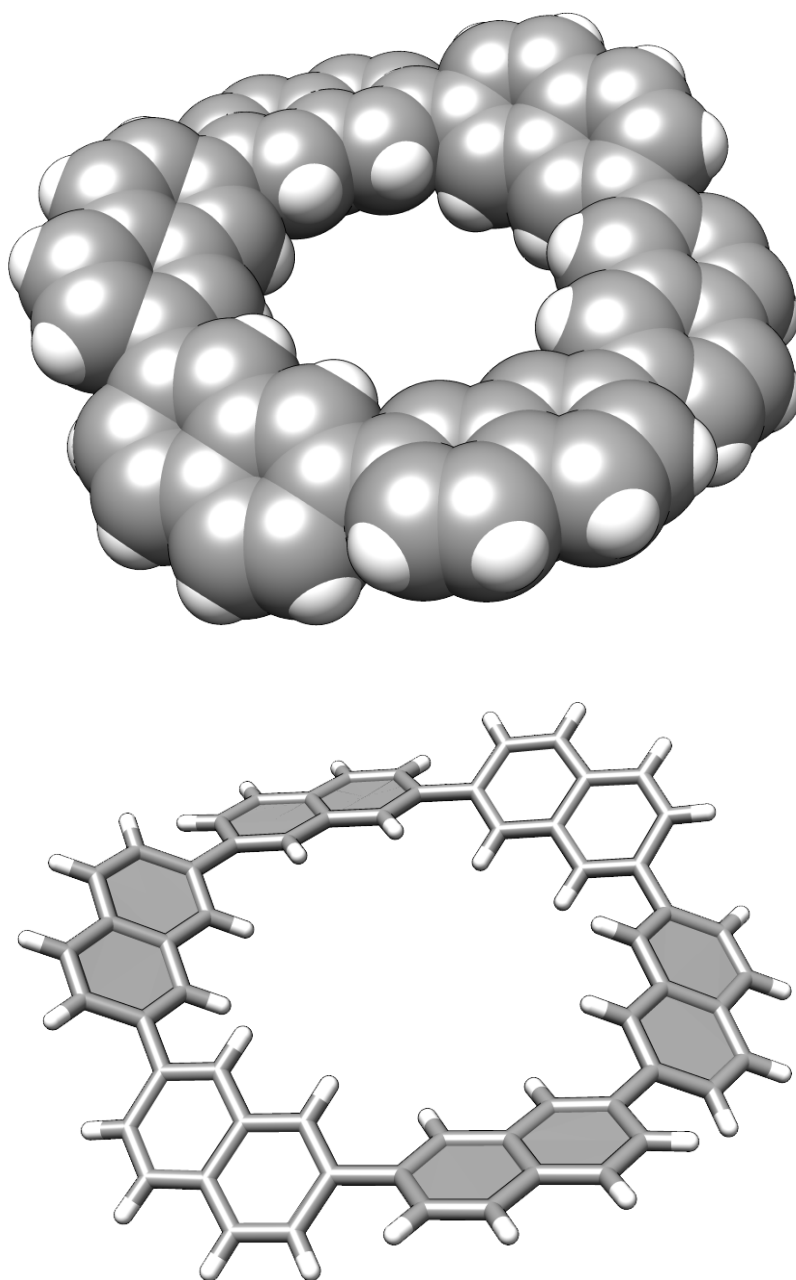


図1. 新負電極分子材料「穴あきグラフェン分子 (CNAP)」の分子構造。原子の大きさが分かる球型モデル (上図) と分子の形が分かる棒モデル (下図)。灰色が炭素原子、白色が水素原子。孔のあいたグラフェンを模した分子構造が設計されている。孔の直径は0.9ナノメートル。

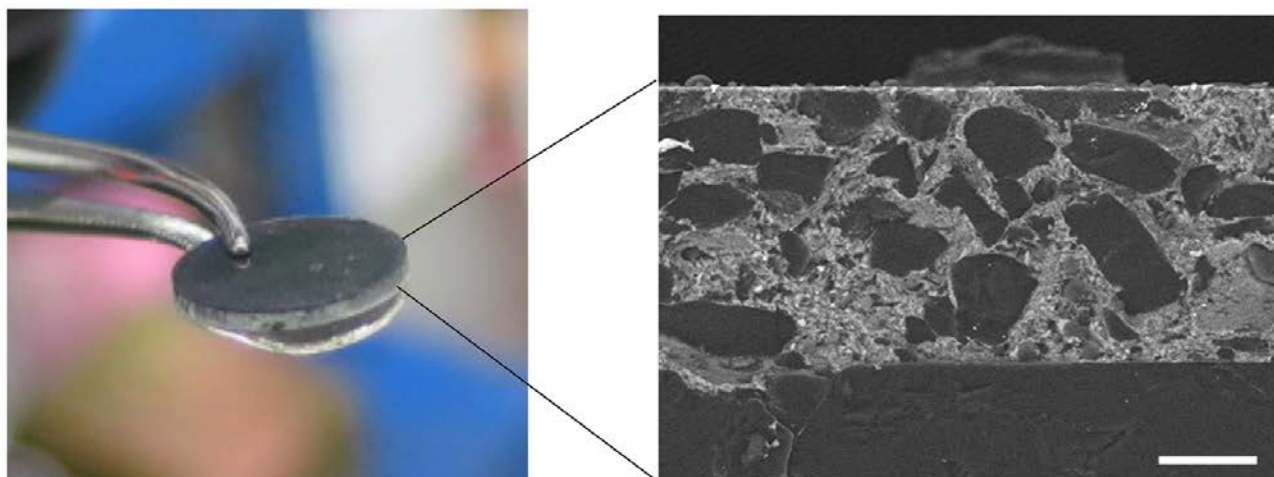


図 2. 新負電極分子材料を使った全固体リチウムイオン電池とその断面の電子顕微鏡図。電子顕微鏡図の灰白色部分に穴あきグラフェン分子 (CNAP) が入っている。黒みがかった部分は固体電解質。

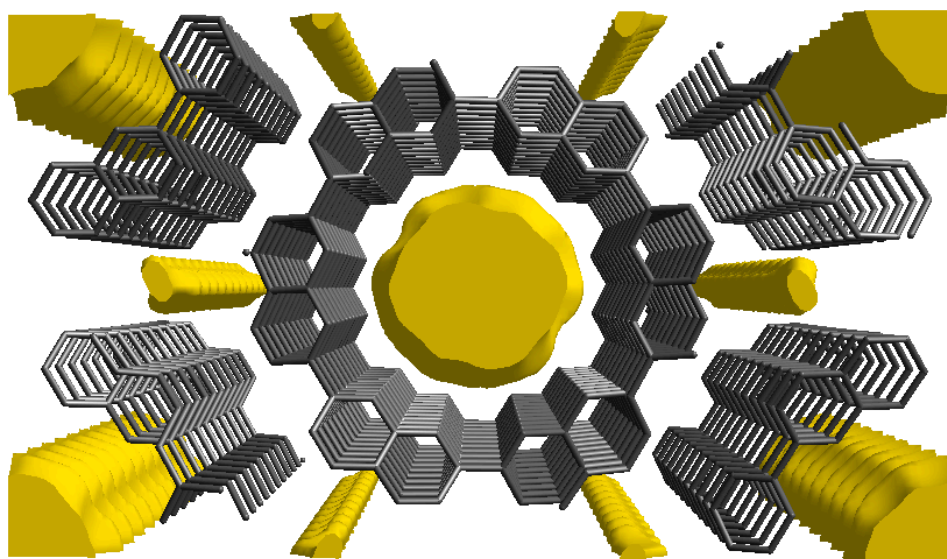


図 3. 新負電極分子材料「穴あきグラフェン分子 (CNAP)」固体の中の「リチウムの蓄積場所 兼 通り道 (黄色部分)」。穴あきグラフェン分子中央の「孔構造」が並ぶことでつくられている。リチウムは、この孔部分と穴あきグラフェン分子の間の隙間部分に蓄積される。灰色部分が穴あきグラフェン分子 (CNAP)。(上から見た図)

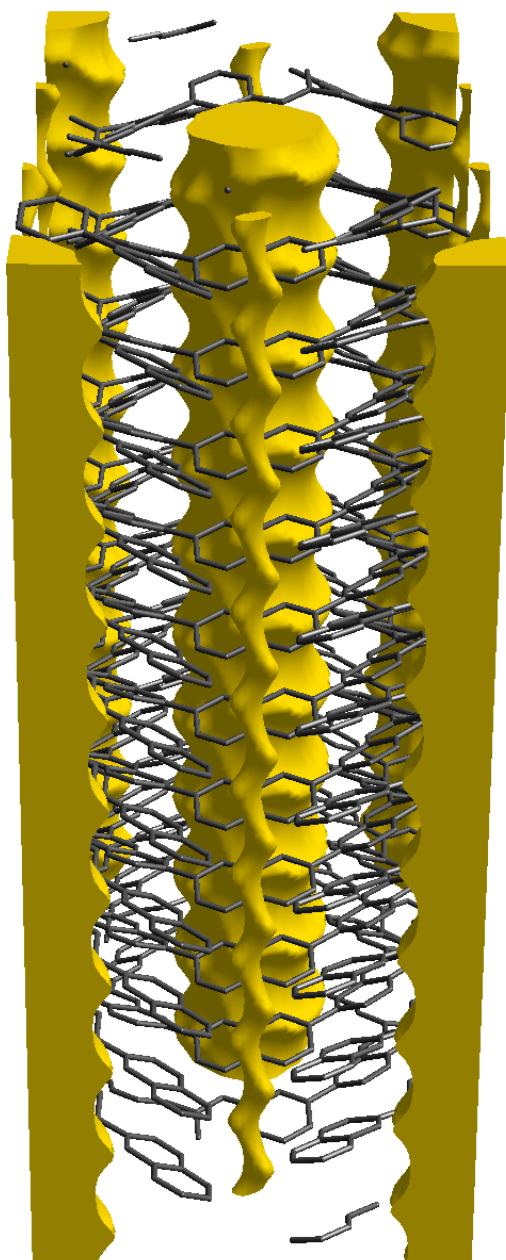


図4. 新負電極分子材料「穴あきグラフェン分子 (CNAP)」固体の中の「リチウムの蓄積場所 兼 通り道 (黄色部分)」。穴あきグラフェン分子中央の「孔構造」が並ぶことでつくられている。リチウムは、この孔部分と穴あきグラフェン分子の間の隙間部分に蓄積される。灰色部分が穴あきグラフェン分子 (CNAP)。(斜め横から見た図)



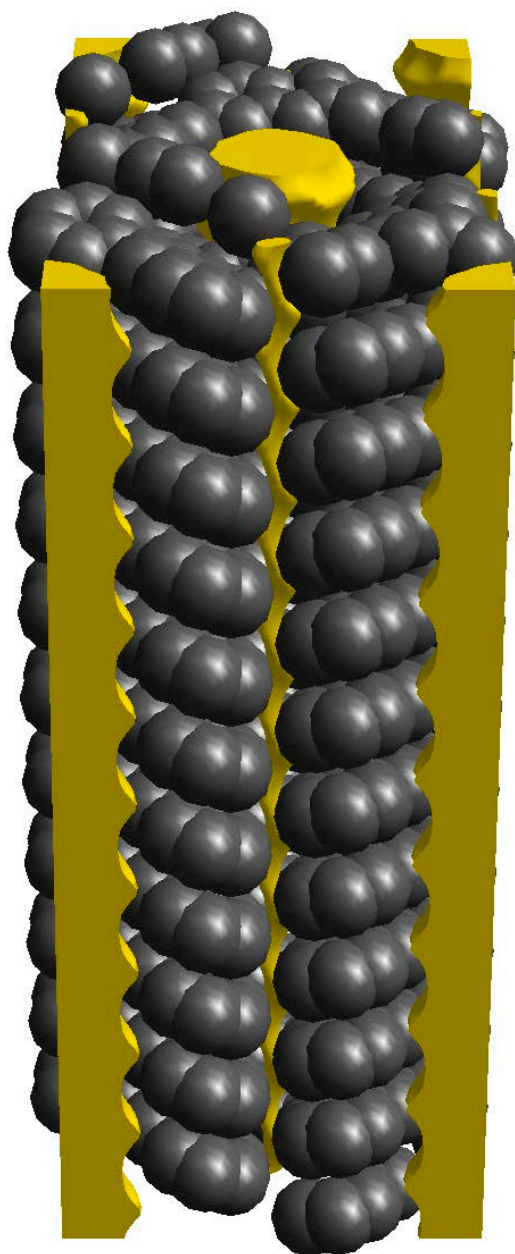


図5. 図4の中の炭素原子の大きさを球で示した図。炭素が層状に並んでいることと、中に細孔（黄色部分）があることが見て取れる。

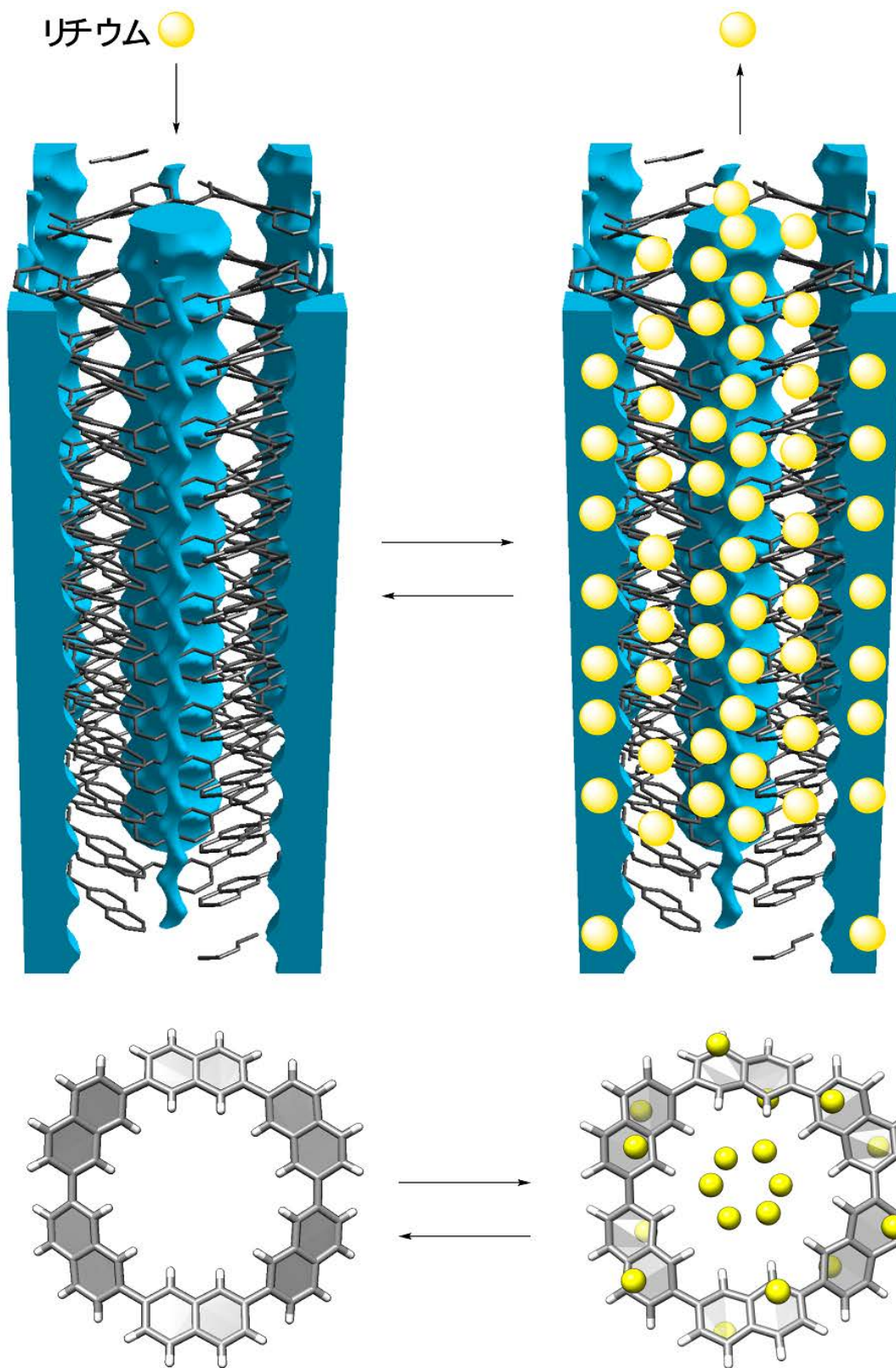


図6. 新負電極分子材料の動作想定図。リチウム（黄色）は、孔（青色）を通して取り込まれ、穴あきグラフェン分子の間にある隙間と孔部分の双方に蓄積される。この蓄積によるリチウムの量は既存の黒鉛電極の2倍以上にも及ぶ。上図は蓄積場所・通り道を示した全体図。下図は穴あきグラフェン分子とリチウムの相互作用を詳細に示した模型図。